

## (12) NACH DEM VEREINBAR ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
29. April 2004 (29.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/036681 A2

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: H01M 8/14 (74) Anwalt: WINTER, Josef; MTU Friedrichshafen GmbH, Abt. ZI-P, 88040 Friedrichshafen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/011284 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): JP, US.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
11. Oktober 2003 (11.10.2003) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 47 997.6 15. Oktober 2002 (15.10.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): MTU CFC SOLUTIONS GMBH [DE/DE]; Ludwig-Bölkow-Allee, Geb. 6.1, 85521 Ottobrunn (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEDNARZ, Marc [DE/DE]; Walleitnerweg 18, 82024 Taufkirchen (DE). HILKE, Birgit [DE/DE]; Eichenring 24, 85464 Neufinsing (DE).
- Erklärung gemäß Regel 4.17:**  
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten
- Veröffentlicht:**  
— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: ELECTROLYTE MATRIX, PARTICULARLY FOR A MOLTEN CARBONATE FUEL CELL, AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

(54) Bezeichnung: ELEKTROLYTMATRIX, INSBESONDERE FÜR EINE SCHMELZKARBONATBRENNSTOFFZELLE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER SOLCHEN

(57) Abstract: Disclosed are an electrolyte matrix, particularly for a molten carbonate fuel cell, comprising a matrix material which contains one or several lithium compounds, aluminum oxide, and a carbide, and a method for the production thereof. The inventive matrix material contains a combination of lithium carbonate, aluminum oxide, and titanium carbide. Said matrix material can be produced in a simple manner from inexpensive materials that are available at the required degree of fineness, has a high degree of solidity in both the green state and the sintered state, and has good storage properties in the green state.

(57) Zusammenfassung: Es werden eine Elektrolytmatrix, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, bestehend aus einem Matrixmaterial, das eine oder mehrere Lithiumverbindungen, Aluminiumoxid und ein Carbid enthält, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung beschrieben. Erfindungsgemäss ist es vorgesehen, dass das Matrixmaterial in Kombination Lithiumkarbonat, Aluminiumoxid und Titancarbid enthält. Die erfindungsgemässe Elektrolytmatrix ist auf einfache Weise aus kommerziell günstig und bereits in der erforderlichen Feinheit erhältlichen Materialien herstellbar, zeigt im "grünen" Zustand wie auch im gesinterten Zustand eine hohe Festigkeit und ist im "grünen" Zustand gut lagerfähig.

WO 2004/036681 A2

5

**Elektrolytmatrix, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle und Verfahren zur Herstellung einer solchen**

Die Erfindung betrifft eine Elektrolytmatrix, insbesondere für eine  
10 Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, bestehend aus einem Matrixmaterial, das eine oder mehrere Lithiumverbindungen, Aluminiumoxid und ein Carbid enthält, sowie ein Verfahren zur Herstellung einer solchen.

Zur Erzeugung von elektrischer Energie mittels Brennstoffzellen sind üblicherweise eine  
15 größere Anzahl von Brennstoffzellen in Form eines Stapels angeordnet, wobei die Brennstoffzellen jeweils eine Anode, eine Kathode und eine dazwischen angeordnete Elektrolytmatrix aufweisen. Die einzelnen Brennstoffzellen sind jeweils durch Bipolarplatten voneinander getrennt und elektrisch kontaktiert, und an den Anoden und den Kathoden sind jeweils Stromkollektoren zum elektrischen Kontaktieren derselben  
20 vorgesehen, und um jeweils das Brenngas bzw. das Kathodengas an diesen Elektroden vorbeizuführen. Im Randbereich von Anode, Kathode und Elektrolytmatrix sind jeweils Dichtungselemente vorgesehen, welche eine seitliche Abdichtung der Brennstoffzellen und damit des Brennstoffzellenstapels gegen ein Austreten von Anoden- und Kathodenmaterial bzw. Elektrolytmaterial der Matrix bilden. Der in der porösen Matrix fixierte  
25 Schmelzelektrolyt besteht typischerweise aus binären oder ternären Alkalikarbonatschmelzen. Im Betrieb erreichen Schmelzkarbonatbrennstoffzellen typischerweise Arbeitstemperaturen von 600 bis 650° C.

Das Matrixmaterial der Elektrolytmatrix hat eine Anzahl von Aufgaben zu leisten. So dient  
30 die Matrix zum einen als Speicher und Trägermaterial für den Elektrolyten, wobei ein definiertes hochporöses Gefüge der Matrix Voraussetzung für ein hohes

Speichervermögen ist. Weiterhin dient die Matrix der elektrischen Isolierung der benachbarten Brennstoffhalbzellen und der Abtrennung von deren Gasräumen. Eine weitere durch die Elektrolytmatrix zu erfüllende Anforderung ist, dass diese in der Lage sein muss, auf Grund von unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Elektrolytmatrix und der diese umgebenden metallischen Komponenten der Brennstoffzelle bzw. des Brennstoffzellenstapels, insbesondere von seitlichen Dichtungselementen induzierte thermische Zugspannungen auszuhalten. Solche Zugspannungen können insbesondere beim Anfahren der Brennstoffzellen eine Rissbildung in der Matrix und damit eine Verminderung von Leistung und Lebensdauer nach sich ziehen.

Aus der DE 100 60 052 A1 sind eine Elektrolytmatrix, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, und ein Verfahren zu deren Herstellung bekannt, wobei das Matrixmaterial eine oder mehrere Lithiumverbindungen, Aluminiumoxid und eine oder mehrere Zirkonverbindungen enthält. Beim Anfahren der Brennstoffzelle erfährt das Matrixmaterial eine Volumenzunahme, wodurch eine Rissbildung der Matrix durch unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten von Matrix und diese umgebenden metallischen Komponenten ausgeschlossen werden soll. Dies geschieht durch Synthetisieren des Matrixmaterials beim Anfahren der Brennstoffzelle unter Volumenzunahme. Die bekannte Elektrolytmatrix enthält Zirkoncarbide, um eine Volumenzunahme beim Anfahren der Brennstoffzelle zu erreichen. Ein Nachteil der bekannten Matrix ist es, dass sie sowohl im "grünen" Zustand, also vor dem Synthetisieren durch das Anfahren der Brennstoffzelle, wie auch im synthetisierten, d.h. gesinterten Zustand, nicht die gewünschte hohe Festigkeit aufweist. Ein weiterer Nachteil ist es, dass das verwendete Zirkoncarbide aufwendig in der Herstellung und teuer ist. Schließlich ist die Lagerungsfähigkeit der bekannten Matrix in "grünem" Zustand beschränkt.

Aus der DE 199 35 271 C2 ist ein Matrixmaterial für eine Brennstoffzelle, insbesondere eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, bekannt, welches aus einem Schlickerversatz durch Formgebung und Trocknung herstellbar ist und ein oder mehrere Oxidkeramikpulver, Bindemittel, Plastifizierungsmittel und/oder Entschäumer enthält. Das bekannte

Matrixmaterial enthält weiterhin oxidische sekundäre Nanopartikel in homogener Beimischung und soll hohe Duktilität bei gleichzeitig hoher Festigkeit bieten.

5 Aus der DE 40 30 945 A1 ist ein Matrixmaterial für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle bekannt, welches eine Mischung von Lithiumaluminat und Lithiumzirkonat enthält.

Schließlich ist aus der US 4 079 171 eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle bekannt, bei der die Matrix hauptsächlich Lithiumaluminat in kristalliner Struktur enthält.

10 Die Aufgabe der Erfindung ist es eine Elektrolytmatrix, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, anzugeben, welche eine hohe Festigkeit aufweist, gut lagerungsbeständig und kostengünstig herstellbar ist. Weiterhin soll durch die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer solchen Elektrolytmatrix angegeben werden.

15 Durch die Erfindung wird eine Elektrolytmatrix, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, bestehend aus einem Matrixmaterial, das eine oder mehrere Lithiumverbindungen, Aluminiumoxid und ein Carbid enthält, geschaffen. Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass das Matrixmaterial in Kombination Lithiumkarbonat, Aluminiumoxid und Titancarbid enthält.

20

Ein Vorteil der erfindungsgemäßen Elektrolytmatrix ist es, dass während des Anfahrens und beim Betrieb der Brennstoffzelle das Lithiumkarbonat zusammen mit dem Aluminiumoxid vollständig zu Lithiumaluminat synthetisieren kann. Hierdurch ergibt sich eine größere Festigkeit und eine verbesserte Lagerbeständigkeit, insbesondere im  
25 "grünen" Zustand gegenüber anderen Matrixmaterialien, die Lithiumverbindungen enthalten. Die Verwendung von Titancarbid führt zu einer überraschend signifikanten Erhöhung der Festigkeit der Elektrolytmatrix im gebrannten Zustand.

Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung ist es vorgesehen, dass das  
30 Matrixmaterial außerdem Aluminiumhydroxid enthält. Dieses dient als Sinterhilfsmittel und bewirkt eine Erhöhung der Bruchfestigkeit der Matrix.

Weiterhin kann das Matrixmaterial nanoskaliges Sekundärkorn enthalten.

Das nanoskalige Sekundärkorn kann eines oder mehrere von  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  sein.

- 5 Vorzugsweise ist es vorgesehen, dass das Matrixmaterial beim Anfahren der Brennstoffzelle unter Volumenzunahme synthetisiert.

Vorzugsweise synthetisiert das Matrixmaterial beim Anfahren der Brennstoffzelle insbesondere unter Bildung von Lithiumaluminat und Lithiumtitanat. Das in dem

- 10 Matrixmaterial enthaltene Titancarbid wird beim Anfahren der Brennstoffzelle zu Lithiumtitanat umgewandelt, wobei sich die spezifische Dichte verringert und das Volumen somit vergrößert. Von Vorteil ist, dass Titancarbid in großem Umfang und kostengünstig mit der notwendigen Feinheit verfügbar ist.

- 15 Vorzugsweise ist es vorgesehen, dass die Elektrolytmatrix nach dem Anfahren der Brennstoffzelle eine offene Porosität von 30 bis 70%, vorzugsweise von 50 bis 70% aufweist.

- 20 Vorzugsweise beträgt die Volumenzunahme, unter der das Matrixmaterial beim Anfahren der Brennstoffzelle synthetisiert, 2,5 bis 5%, vorzugsweise 3 bis 4%.

Weiterhin wird durch die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer Elektrolytmatrix, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, aus einem Matrixmaterial, das eine oder mehrere Lithiumverbindungen, Aluminiumoxid und ein Carbid enthält, geschaffen.

- 25 Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, dass das Matrixmaterial in Kombination Lithiumcarbonat, Aluminiumoxid und Titancarbid enthält.

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der Möglichkeit der vollständigen Synthetisierung des Matrixmaterials. Da für das erfindungsgemäße

- 30 Verfahren Rohstoffe vorgesehen sind, die kommerziell kostengünstig erhältlich sind und

bereits in der erforderlichen Feinheit vorliegen, kommt das Verfahren ohne einen zusätzlichen aufwendigen Mahlprozess aus.

5 Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung des erfindungsgemäßen Verfahrens enthält das Matrixmaterial weiterhin Aluminiumhydroxid. Das Aluminiumhydroxid dient bei einer späteren Synthetisierung des Matrixmaterials als Sinterhilfsmittel und bewirkt eine Erhöhung der Bruchfestigkeit der Matrix.

10 Weiterhin kann das Matrixmaterial nanoskaliges Sekundärkorn enthalten.

Das nanoskalige Sekundärkorn kann eines oder mehrere von  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  sein.

15 Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Matrixmaterial in feinpulvriger Form mit einem Dispersions- und Lösemittel, insbesondere Wasser, zu einem Matrixschlicker angesetzt und der Matrixschlicker geformt und getrocknet.

20 Der Feststoffgehalt des Matrixschlickers kann 50 bis 80%, vorzugsweise 60 bis 70% betragen. Ein Feststoffgehalt des Matrixschlickers in der genannten Höhe, insbesondere von 60 bis 70% ist vorteilhaft in Hinblick auf die anschließende Trocknung der geformten Matrix. Je höher der Feststoffgehalt des Schlickers ist, desto geringer ist eine Neigung zur Hautbildung und desto höher ist die Qualität der erhaltenen Matrix. Ein hoher Feststoffgehalt des Schlickers ist auch vorteilhaft in Hinblick auf ein rissfreies Austrocknen der Matrix und damit in Bezug auf eine höhere Festigkeit.

25 Vorzugsweise erfolgt das Formen des Matrixschlickers durch Gießen, Sprühen, Walzen oder Rakeln.

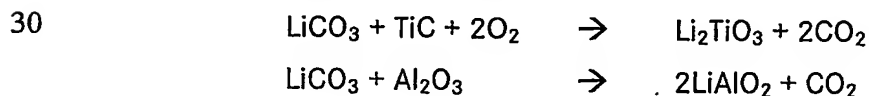
30 Vorteilhafterweise wird die Elektrolytmatrix in "grünem" Zustand in die Brennstoffzelle eingebaut und beim Anfahren der Brennstoffzelle synthetisiert.

Vorteilhafterweise wird das Matrixmaterial beim Anfahren der Brennstoffzelle, insbesondere unter Bildung von Lithiumaluminat und Lithiumtitanat synthetisiert.

- 5 Das Synthetisieren der Elektrolytmatrix erfolgt vorteilhafterweise insbesondere unter Volumenzunahme.

Im folgenden wird ein Ausführungsbeispiel der Erfindung erläutert:

- 10 Gemäß dem Ausführungsbeispiel wird eine Elektrolytmatrix für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle geschaffen. Die Elektrolytmatrix besteht vor dem Synthetisieren (grüner Zustand) aus einem Matrixmaterial, welches in Kombination Lithiumkarbonat, Aluminiumoxid und Titancarbid als Ausgangsmaterialien enthält. Als Sinterhilfsmittel enthält das Matrixmaterial vorzugsweise weiterhin Aluminiumhydroxid.
- 15 Die Herstellung der Elektrolytmatrix erfolgt in der Weise, dass das Matrixmaterial in feinpulvriger Form mit einem Dispersions- und Lösemittel zu einem Matrixschlicker angesetzt und der Matrixschlicker geformt und getrocknet wird. Das Dispersions- und Lösemittel kann Wasser oder ein anderes Dispersions- und Lösemittel sein, insbesondere jedoch ausschließlich oder nicht ausschließlich Wasser.
- 20 Der Matrixschlicker wird mit einem Feststoffgehalt von 50 bis 80%, vorzugsweise 60 bis 70% angesetzt. Das Formen des Matrixschlickers kann durch Gießen, Sprühen, Walzen oder Rakeln erfolgen. Nach dem Trocknen liegt die Elektrolytmatrix in "grünem" Zustand vor, in welchem sie zunächst gelagert und/oder transportiert und dann in die
- 25 Brennstoffzelle eingebaut werden kann. Beim Anfahren der Brennstoffzelle wird die "grüne" Elektrolytmatrix dann synthetisiert, was unter Bildung von Lithiumaluminat und Lithiumtitanat unter Volumenzunahme erfolgt. Vorteilhaft ist unter anderem, dass kein Lithiumaluminat im Ausgangsmaterial der Matrix notwendig ist. Die Reaktion erfolgt nach folgenden Reaktionsgleichungen:



Zusätzlich zu den genannten Komponenten kann das Matrixmaterial ein nanoskaliges Sekundärkorn enthalten, insbesondere eines oder mehrere von  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ .

- 5 Nach dem Anfahren der Brennstoffzelle, also im gesinterten bzw. synthetisierten Zustand weist die Elektrolytmatrix eine offene Porosität von 30 bis 70%, vorzugsweise von 50 bis 70% auf. Die Volumenzunahme, unter der das Matrixmaterial beim Anfahren der Brennstoffzelle synthetisiert, beträgt vorzugsweise 2,5 bis 5%, insbesondere 3 bis 4%.
- 10 Insbesondere hat sich eine Volumenzunahme, d.h. eine negative Schwindung von -3,5%, und eine offene Porosität von 60% als vorteilhaft erwiesen. In diesem speziellen Fall wurde die Elektrolytmatrix aus Lithiumkarbonat, Aluminiumoxid und Titancarbid als Bestandteile des Matrixmaterials und Aluminiumhydroxid als Sinterhilfsmittel hergestellt.
- 15 Die erfindungsgemäße Elektrolytmatrix ist auf einfache Weise aus kommerziell günstig und bereits in der erforderlichen Feinheit erhältlichen Materialien herstellbar, zeigt im "grünen" Zustand wie auch im gesinterten Zustand eine hohe Festigkeit und ist im "grünen" Zustand gut lagerfähig.

20

25

30



5

## PATENTANSPRÜCHE

1. Elektrolytmatrix, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, bestehend aus einem Matrixmaterial, das in grünem Zustand eine oder mehrere Lithiumverbindungen, Aluminiumoxid und ein Carbid enthält, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial in  
10 grünem Zustand in Kombination Lithiumkarbonat, Aluminiumoxid und Titancarbid enthält.
2. Elektrolytmatrix nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial weiterhin Aluminiumhydroxid enthält.  
15
3. Elektrolytmatrix nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial weiterhin ein nanoskaliges Sekundärkorn enthält.
4. Elektrolytmatrix nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das  
20 Matrixmaterial als nanoskaliges Sekundärkorn eines oder mehrere von  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  enthält.
5. Elektrolytmatrix nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial beim Anfahren der Brennstoffzelle unter Volumenzunahme synthetisiert  
25 und nach dem Anfahren Lithiumaluminat und Lithiumtitanat enthält.
6. Elektrolytmatrix nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrolytmatrix nach dem Anfahren der Brennstoffzelle eine offene Porosität von 30 bis 70%, vorzugsweise von 50 bis 70% aufweist.

30

7. Elektrolytmatrix nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Volumenzunahme, unter der das Matrixmaterial beim Anfahren der Brennstoffzelle synthetisiert, 2,5 bis 5%, vorzugsweise 3 bis 4% beträgt.

5 8. Verfahren zur Herstellung einer Elektrolytmatrix, insbesondere für eine Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, wobei die Elektrolytmatrix aus einem Matrixmaterial, enthaltend in Kombination Lithiumcarbonat, Aluminiumoxid und Titancarbid, hergestellt wird.

10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial weiterhin Aluminiumhydroxid enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial weiterhin ein nanoskaliges Sekundärkorn enthält.

15

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial als nanoskaliges Sekundärkorn eines oder mehrere von  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  enthält.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das  
20 Matrixmaterial in feinpulvriger Form mit einem Dispersions- und Lösemittel zu einem Matrixschlicker angesetzt wird, und dass der Matrixschlicker geformt und getrocknet ist.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoffgehalt des Matrixschlickers 50 bis 80%, vorzugsweise 60 bis 70% beträgt.

25

14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Formen des Matrixschlickers durch Gießen, Sprühen, Walzen oder Rakeln erfolgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die  
30 Elektrolytmatrix in "grünem" Zustand in die Brennstoffzelle eingebaut und beim Anfahren der Brennstoffzelle synthetisiert wird.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial beim Anfahren der Brennstoffzelle unter Bildung von Lithiumaluminat und Lithiumtitanat synthetisiert wird.

- 5 17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Synthetisieren der Elektrolytmatrix unter Volumenzunahme erfolgt.

10

15

20

25

30